

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ С ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНОЙ ФОСФАТОВ НА СЕРНУЮ КИСЛОТУ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТА МАГНИЯ И НИТРАТА АММОНИЯ

*Арисланов Акмалжон Сайиббаевич, доктор философии (PhD)
технических наук, доцент кафедры химии Наманганского инженерно-
технологического института Республика Узбекистан, город Наманган.*

*Шамшидинов Исраилжон Тургунович, доктор технических наук,
профессор кафедры "Химическая технология" Наманганского инженерно-
строительного института Республика Узбекистан, город Наманган.*

*Исомиддинов Ойбек Нажмиддин ўгли, студент IV-курса
Наманганского инженерно-технологического института.
Республика Узбекистан, город Наманган.*

Аннотация: В статье установлено, что наиболее высокие результаты коэффициента разложения получены при выпарке фосфорной кислоты до содержания 32,22-25,77% P_2O_5 и 5,54-9,76% SO_3 . При увеличении доли серной кислоты до 20% степень разложения повышается до 93,45% и до 99,55% при замене 30% P_2O_5 на серную кислоту.

Ключевые слова: Узбекистан, трикальцийфосфат, разложения трикальцийфосфата, термическая фосфорная кислота, серная кислота, водорастворимой формой сульфатов, реологические свойства кислоты, азот, фосфор, калий, кальций, магний, сера, коэффициент разложение, степень извлечения SO_3 в водный раствор, нитрат аммония, реологические свойства.

Abstract: The article found that the highest results of the decomposition coefficient were obtained when phosphoric acid was evaporated to a content of 32,22-25,77% P_2O_5 and 5,54-9,76% SO_3 . When the proportion of sulfuric acid increases to 20%, the degree of decomposition increases to 93,45% and to 99,55% when replacing 30% P_2O_5 with sulfuric acid.

Keywords: Uzbekistan, tricalcium phosphate, decomposition of tricalcium phosphate, thermal phosphoric acid, sulfuric acid, water-soluble form of sulfates, rheological properties of the acid, nitrogen, phosphorus, potassium, calcium, magnesium, sulfur, decomposition coefficient, degree of extraction of SO₃ into aqueous solution, ammonium nitrate, rheological properties.

В мире особое внимание уделяется разработкам технологии концентрированных фосфорных удобрений с вовлечением в производство низкосортных и высокомагниевого фосфоритов в связи с истощением богатых месторождений фосфатного сырья [1]. В связи с этим, обеспечение агропромышленного комплекса необходимыми средствами защиты растений, стимуляторами роста и развития растений, минеральными и органоминеральными удобрениями в широком ассортименте, с различными соотношениями основных макроэлементов – азота, фосфора, калия, кальция, магния, серы является важным направлением в повышении урожайности сельскохозяйственных культур[2].

В этом аспекте важной задачей является обоснование научно-технических решений по разработке технологий одинарных и концентрированных фосфорных удобрений с водорастворимой формой сульфатов. Для обеспечения ими сельскохозяйственного производства необходимо обосновать ряд существующих научных решений установление оптимальных технологических параметров частичной замены фосфорной кислоты на серную, степени аммонизации кислой пульпы, при которой наблюдается максимальное содержание водорастворимых сульфатов, разработка технологии получения концентрированных азотно-фосфорных удобрений с водорастворимой формой сульфатов.

Концентрированная ЭФК является основой для производства двойного суперфосфата. ЭФК из высококачественного сырья, хорошо упаривается до концентрации 54% P₂O₅ и используется для получения двойного суперфосфата. ЭФК, полученная из магнийсодержащего сырья, например, из

фосфоритов Каратау, Кизылкумов и Кингисеппа, вследствие содержания в ней примесей магния, загустевает при концентрации 37-38% P_2O_5 . Утверждают, что присутствие в фосфатном сырье более 0,3% MgO вызывает трудности при концентрировании ЭФК в связи с образованием нерастворимого фосфата магния, ведущего к формированию шлама. Другие авторы считают, что загустевание упаренной до концентрации 37-38% P_2O_5 магнийсодержащей ЭФК происходит вследствие образования MgF_2 и SiO_2 в результате гидролиза $MgSiF_6$.

Изучением свойств реальных растворов ЭФК из фосфоритов Каратау в зависимости от соотношения примесных соединений магния, железа, алюминия, серной кислоты и других установлено, что загустевание ЭФК по мере ее концентрирования происходит вследствие присутствия магния в кислоте в виде гидратов сульфата магния. В ЭФК (21% P_2O_5) из фосфоритов Каратау содержится 1,5-2,0% MgO, т.е. 4,5-6,0% $MgSO_4$ или же 9,0-12,0% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в растворенном виде, а при повышении концентрации до 37-38% P_2O_5 содержание этой соли достигает 16-21%. При этом раствор пересыщен гидратами сульфата магния. При охлаждении они кристаллизуются и ассоциируют молекулы воды (такое свойство присуще всем кристаллогидратам), вследствие чего раствор загустевает. Другие присутствующие примеси (сульфат кальция, фосфаты железа и алюминия, кремнефториды натрия и калия), особенно серная кислота, усиливают процессы загустевания.

С целью ликвидации загустевания, т.е. улучшения реологических свойств использован химический реагент – нитрата аммония, изучена растворимость соединений магния в растворе этого реагента[3-5].

Для теоретического обоснования переработки фосфоритов на одинарные фосфорные удобрения фосфорной кислотой, с частичной заменой P_2O_5 фосфорной кислоты на серную кислоту, проведены исследования по разложению трикальцийфосфата термической фосфорной кислотой с

содержанием 20% P_2O_5 с заменой 10, 20 и 30% P_2O_5 на серную кислоту при суммарной стехиометрической норме кислот.

Исследование процесса разложения трикальцийфосфата проводили также с более концентрированной термической фосфорной кислотой, и заменой 10, 20 и 30% P_2O_5 на H_2SO_4 с концентрацией 91,75% на лабораторной установке. Лабораторная установка состояла из реактора, снабженного винтовой мешалкой с электродвигателем и помещенного в водяной термостат. Температура в термостате поддерживалась с помощью контактного термометра. Температура во всех опытах была постоянной, и она равнялась $80^{\circ}C$ и продолжительности процесса 2 часа.

После достижения заданной температуры дозировали расчетное количество трикальцийфосфата. Определенный промежуток времени производили отбор проб пульпы на анализ для определения содержания различных форм P_2O_5 , CaO , SO_3 и расчета коэффициента разложения трикальцийфосфата, коэффициентов извлечения CaO и SO_3 в жидкую фазу.

Исследования по разложению трикальцийфосфата 20% по P_2O_5 термической фосфорной кислотой с частичной заменой P_2O_5 на серную кислоту проводили с фосфорной кислотой, содержащей 1% сульфата магния. Необходимость этих исследований обоснована тем, что фосфориты Каратау, Центральных Кызылкумов содержат магний, а ЭФК на их основе содержит сульфат магния, который существенно влияет на активность и реологические свойства кислоты.

Введения в исходную фосфорную кислоту с содержанием 20% P_2O_5 1% $MgSO_4$ и замена 10% P_2O_5 на серную кислоту приводит к снижению P_2O_5 до 16,25%, в которой содержится 4,58% SO_3 .

Выпарка этих кислот позволяет получить фосфорную кислоту с содержанием 24,38-19,50% P_2O_5 и 5,08-8,28 % SO_3 , а также 32,50-26,00% P_2O_5 и 5,59-9,85 % SO_3 .

При разложении трикальцийфосфата термической фосфорной кислотой, с исходной концентрацией 16,25% P_2O_5 и содержащей 4,58% SO_3 содержание $P_2O_{5\text{общ.}}$ составляет 21,12%, $P_2O_{5\text{усв.}}$ 20,01%, $P_2O_{5\text{в.р}}$ 18,39%. Отношение усвояемых форм к общей форме при этом повышается с 94,74% до 95,87% и 98,27% и водных с 87,07% до 90,03% и 91,85%, соответственно. Соответственно коэффициент разложения трикальцийфосфата повышается с 85,30% до 89,27% и 96,44%.

При замене 10% P_2O_5 фосфорной кислоты на H_2SO_4 содержание $SO_{3\text{общ.}}$ в пульпе составляет 3,83% и $SO_{3\text{водн.}}$ 1,16%. Увеличение нормы серной кислоты приводит к повышению содержания общей формы SO_3 до 4,69% при замене 20% P_2O_5 на H_2SO_4 и до 5,57% при замене 30%. При этом содержание водорастворимой формы SO_3 составляет 1,28% и 1,13%.

При использовании более концентрированной фосфорной кислоты содержание общей формы SO_3 составляет 3,92-7,01% и водной 1,15-1,44%. Повышение концентрации H_3PO_4 и замена 10-30% P_2O_5 на H_2SO_4 коэффициент извлечения SO_3 в жидкую фазу снижается и составляет с 30,29-20,29% до 29,34-20,63% и до 30,42-20,54%.

В таблице 1. приведены результаты влияние процесса сушки продуктов разложения трикальцийфосфата 20% термической фосфорной кислотой, содержащей 1% сульфата магния, при замене 10%, 20% и 30% P_2O_5 на серную кислоту.

Сушку пульп проводили в сушильном шкафу при температуре 105⁰С до содержания влаги менее 3%.

Из таблицы видно, что в процессе сушки, за счет удаления влаги, содержание общей формы P_2O_5 повышается до 42,87%, при использовании кислоты 16,25% P_2O_5 с содержанием 4,58% SO_3 и снижается до 40,86% для кислоты 14,65% P_2O_5 и 5,63% SO_3 и до 38,70% для кислоты 13,00% P_2O_5 и 6,70% SO_3 . Содержание усвояемой формы при этом составляет 40,70%, водной формы 37,45-35,62%.

При этом отношение усвояемой формы к общей форме повышается с 94,95% при замене 10% P_2O_5 на серную до 96,06% при замене 20% P_2O_5 и до 98,55% при замене 30% P_2O_5 .

Отношение водорастворимой формы к общей составляет, соответственно, 87,35%, 90,75% и 92,04%. Коэффициент разложения составляет 85,86%, 89,76 % и 97,04% при замене 10%, 20% и 30% P_2O_5 на серную кислоту.

Использование более концентрированной фосфорной кислоты с заменой 10, 20 и 30% P_2O_5 на серную кислоту позволяет получить продукт с более высокой степенью разложения. При разложении трикальцийфосфата фосфорной кислотой с содержанием 24,38% P_2O_5 и 5,08% SO_3 степень разложения составляет 89,30%, а кислотой 32,50% P_2O_5 и 5,59% SO_3 98,60%.

При увеличении доли серной кислоты до 20% степень разложения повышается до 92,39% и до 98,90% при замене 20% P_2O_5 на серную кислоту. Наиболее высокие результаты коэффициента разложения получены при выпарке фосфорной кислоты до содержания 32,50-26,00% P_2O_5 и 5,59-9,85% SO_3 . Содержание SO_3 как общей, так и водной форм в высушенных продуктах с увеличением доли серной кислоты повышается. При использовании экстракционной фосфорной кислоты, активированной нитратом аммония, в ней содержится сульфат магния, как сопутствующий компонент фосфоритов Каратау и Центральных Кызылкумов.

Таблица 1

Влияние частичной замены фосфорной кислоты, содержащей сульфат магния, серной на химический состав продукта

№	Показатели	Содержание компонентов, масс. %								
		при замене H_3PO_4 на H_2SO_4 , %								
		10	20	30	10	20	30	10	20	30
1.	Исходная концентрация P_2O_5 в ЭФК, %	16,25	14,65	13,00	24,38	21,98	19,50	32,50	29,30	26,00
2.	Исходная концентрация SO_3 в ЭФК, %	4,58	5,63	6,70	5,08	6,66	8,28	5,59	7,69	9,85
3.	Содержание в продукте:									
	P_2O_5 (общ.), %	42,87	40,86	38,70	45,29	44,86	41,21	47,24	45,67	42,99
	P_2O_5 (усв.), %	40,70	39,25	38,14	43,56	43,55	40,36	47,00	45,48	42,86
	P_2O_5 (в.р.), %	37,45	37,08	35,62	39,99	40,78	38,20	43,11	42,43	41,07

	SO ₃ (общ.), %	7,77	9,65	11,63	6,07	8,12	10,21	5,22	7,37	9,50
	SO ₃ (в.р.), %	2,37	2,65	2,38	1,81	2,26	2,21	1,62	1,97	1,98
	CaO (общ.), %	18,12	18,61	19,07	19,13	22,75	26,50	19,96	20,78	21,15
	CaO (в.р.), %	4,70	4,28	3,10	4,80	4,75	4,52	5,26	4,67	3,58
	MgO %	3,02	3,16	3,09	2,12	2,17	2,20	1,67	1,70	1,72
	влаги, %	2,05	1,88	1,85	3,05	2,04	2,19	2,33	0,85	1,48
4.	$(P_2O_{5\text{ув.}}:P_2O_{5\text{общ.}})\times 100, \%$	94,95	96,06	98,55	96,18	97,07	97,94	99,50	99,58	99,70
5.	$(P_2O_{5\text{в.р.}}:P_2O_{5\text{общ.}})\times 100, \%$	87,35	90,75	92,04	88,30	90,90	92,70	91,25	92,90	95,53
6.	K _p по P ₂ O _{5ув.} , %	85,86	89,76	97,04	89,30	92,39	95,79	98,60	98,90	99,39
7.	K _{извл.} по CaO в водном растворе, %	25,94	23,00	16,26	25,09	20,88	17,06	26,35	22,47	16,93
8.	Степень извлечения SO ₃ в водный раствор, %	30,50	27,46	20,46	29,82	27,83	21,64	31,03	26,73	20,84

Поэтому дальнейшие исследования по разложению трикальцийфосфата фосфорной кислотой с частичной заменой P₂O₅ на серную кислоту проводили с 20% термической фосфорной кислотой, содержащей по 1% нитрата аммония и сульфата магния.

Дальнейшие исследования по разложению трикальцийфосфата фосфорной кислотой с частичной заменой P₂O₅ на серную кислоту проводили с 20% термической фосфорной кислотой, содержащей нитрата аммония (1%) и сульфата магния (1%).

Выпарка этих кислот позволяет получить фосфорную кислоту с содержанием 24,17-19,33% P₂O₅ и 5,04-8,21 % SO₃, а также 32,22-25,77% P₂O₅ и 5,54-9,79 % SO₃.

При разложении трикальцийфосфата термической фосфорной кислотой с исходной концентрацией 16,10% P₂O₅ и содержащей 4,54% SO₃ содержание P₂O_{5общ.} составляет 20,95% P₂O_{5ув.} 19,89%, P₂O_{5в.р.} 18,42 %. С увеличением количества замены P₂O₅ на серную кислоту отношение усвояемых форм к общей форме при этом повышается с 94,94% до 96,14% и 98,86% и водных с 87,92% до 90,86% и 92,55%, соответственно. Коэффициент разложения трикальцийфосфата повышается с 85,83% до 89,97 % и 97,67%.

При использовании более концентрированной фосфорной кислоты содержание общей формы SO₃ составляет 3,90-6,96% и водной 1,34-1,54%.

Коэффициент извлечения SO_3 в жидкую фазу, с увеличением доли H_2SO_4 , снижается и составляет 35,26-22,24% и 34,36-22,19% и 35,43-22,13%.

В таблице 2 приведены результаты влияние процесса сушки продуктов разложения трикальцийфосфата 20% термической фосфорной кислотой, содержащей по 1% нитрата аммония и сульфата магния, при замене 10%, 20% и 30% P_2O_5 на серную кислоту.

Сушку пульпы проводили в сушильном шкафу при температуре 105°C до содержания влаги менее 3%. Из таблицы видно, что в процессе сушки, за счет удаления влаги, содержание общей формы P_2O_5 повышается до 41,28%, при использовании кислоты 16,10% P_2O_5 с содержанием 4,54% SO_3 и снижается до 39,35% P_2O_5 для кислоты 14,52% P_2O_5 и 5,58% SO_3 и до 37,63% P_2O_5 для кислоты 12,89% P_2O_5 и 6,64% SO_3 .

Содержание усвояемой формы при этом составляет 39,52%, водной формы 36,42-35,08%. При этом отношение усвояемой формы к общей форме повышается с 95,74% при замене 10% P_2O_5 на серную до 96,90% при замене 20% P_2O_5 и до 99,70% при замене 30% P_2O_5 . Отношение водорастворимой формы к общей составляет, соответственно, 88,23%, 91,26 % и 93,22%.

Коэффициент разложения составляет 88,07%, 91,94 % и 99,39% при замене 10%, 20% и 30% P_2O_5 на серную кислоту. Использование более концентрированной фосфорной кислоты с заменой 10, 20 и 30% P_2O_5 на серную кислоту позволяет получить продукт с более высокой степенью разложения.

При разложении трикальцийфосфата фосфорной кислотой с содержанием 24,17% P_2O_5 и 5,04% SO_3 степень разложение составляет 91,20%, а кислотой 32,22% P_2O_5 и 5,54% SO_3 98,04%.

Наиболее высокие результаты коэффициента разложения получены при выпарке фосфорной кислоты до содержания 32,22-25,77% P_2O_5 и 5,54-9,76% SO_3 . Содержание SO_3 как общей, так и водной форм в высушенных продуктах с увеличением доли серной кислоты повышается.

Таблица 2

Влияние частичной замены фосфорной кислоты, содержащей нитрат аммония и сульфат магния, серной на химический состав продукта

№	Показатели	Содержание компонентов, масс. %								
		При замене H_3PO_4 на H_2SO_4 , %								
		10	20	30	10	20	30	10	20	30
1.	Исходная концентрация P_2O_5 в ЭФК, %	16,10	14,52	12,89	24,17	21,78	19,33	32,22	29,04	25,77
2.	Исходная концентрация SO_3 в ЭФК, %	4,54	5,58	6,64	5,04	6,60	8,21	5,54	7,63	9,76
3.	Содержание в продукте:									
	P_2O_5 (общ.), %	41,28	39,35	37,63	45,17	45,69	41,60	46,94	44,52	41,77
	P_2O_5 (усв.), %	39,52	38,13	37,51	43,75	44,54	41,06	46,61	44,29	41,68
	P_2O_5 (в.р.), %	36,42	35,91	35,08	40,17	42,17	39,18	43,30	41,97	40,62
	SO_3 (общ.), %	7,49	9,31	11,31	6,06	7,94	10,07	5,18	7,19	9,23
	SO_3 (в.р.), %	3,02	3,06	2,87	2,32	2,56	2,70	1,88	2,18	2,34
	CaO (общ.), %	17,44	17,90	18,55	19,08	19,38	16,95	19,82	20,26	20,57
	CaO (в.р.), %	6,14	5,07	4,37	6,64	5,56	4,25	6,47	5,75	4,95
	MgO %	2,94	2,96	3,01	2,13	2,12	2,17	1,65	1,67	1,67
	N %	0,57	0,57	0,57	0,42	0,42	0,42	0,32	0,32	0,32
	влаги, %	3,98	3,85	2,75	2,08	3,09	2,27	1,97	2,37	3,28
4.	$(P_2O_{5\text{усв.}}:P_2O_{5\text{общ.}})\times 100$, %	95,74	96,90	99,70	96,86	97,48	98,70	99,30	99,48	99,78
5.	$(P_2O_{5\text{в.р.}}:P_2O_{5\text{общ.}})\times 100$, %	88,23	91,26	93,22	88,93	92,29	94,18	92,25	94,27	97,25
6.	K_p по $P_2O_{5\text{усв.}}$, %	88,07	91,94	99,39	91,20	93,45	97,34	98,04	98,65	99,55
7.	$K_{\text{извл.}}$ по CaO в водном растворе, %	35,21	28,32	23,56	34,80	28,69	25,07	32,64	28,38	24,06
8.	Степень извлечения SO_3 в водный раствор, %	40,32	32,87	25,36	38,28	32,24	26,81	36,29	30,32	25,35

Установлено, что наиболее высокие результаты коэффициента разложения получены при выпарке фосфорной кислоты до содержания 32,22-25,77% P_2O_5 и 5,54-9,76% SO_3 . Содержание SO_3 как общей, так и водной форм в высушенных продуктах с увеличением доли серной кислоты повышается. Доля водорастворимой формы SO_3 по отношению к общей форме при замене 10% P_2O_5 на серную изменяется от 40,32% до 36,29%, при замене 20% от 32,87% до 30,32%, при замене 30% от 25,36% до 25,35%. При увеличении доли серной кислоты до 20% степень разложения повышается до 93,45% и до 99,55% при замене 30% P_2O_5 на серную кислоту.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шамшидинов И.Т. Разработка усовершенствованной технологии производства экстракционной фосфорной кислоты и получения

концентрированных фосфорсодержащих удобрений из фосфоритов Каратау и Центральных Кызылкумов: Дисс. ... докт. техн. наук. – Ташкент: ИОНХ АН РУз, 2017. – 193с.

2. Арисланов А.С. Разработка технологии получения кальцийсодержащих азотно-фосфорных удобрений с водорастворимой формой сульфатов из фосфоритов Каратау и Центральных Кызылкумов: Дисс. ... канд. техн.наук. – Наманган- 2022. – 127 с.

3. Гафуров К., Шамшидинов И.Т., Арисланов А.С. Сернокислотная переработка высокомагнезиальных фосфатов и получение NPS–удобрений на их основе//Монография.– Наманган: Издательство «Истеъдод зиё пресс», 2020. – 136 с.

4. Патент № 5698 UZ. Способ получения экстракционной фосфорной кислоты / Гафуров К., Шамшидинов И.Т., Арисланов А., Мамадалиев А. (UZ) / 1998. – Бюл. № 4.

5. Шамшидинов И.Т., Мирзакулов Х.Ч., Мамуров Б.А. Переработка магнийсодержащих фосфоритов на экстракционную фосфорную кислоту // Universum: технические науки. – 2017. – № 2 (35). – С. 84-86.